

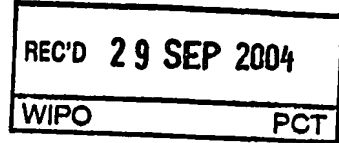
EP04/51519



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03016146.7

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:  
Application no.: 03016146.7  
Demande no:

Anmeldetag:  
Date of filing: 16.07.03  
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Sika Technology AG  
Zugerstrasse 50  
6340 Baar  
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:  
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.  
If no title is shown please refer to the description.  
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Hitzehärtende Zusammensetzungen mit Tieftemperatur-Schlagzähigkeitmodifikatoren

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)  
revendiquée(s)  
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/  
Classification internationale des brevets:

C08L63/00

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of  
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL  
PT RO SE SI SK TR LI

003-0006EP

1 / 43

**SIKA TECHNOLOGY AG****Zugerstr. 50****CH-6340 Baar****(Schweiz)**

5

**HITZEHÄRTENDE ZUSAMMENSETZUNGEN MIT TIEFTEMPÉRATUR-SCHLAGZÄHIGKEITSMODIFIKATOREN****Technisches Gebiet**

10

Die Erfindung betrifft hitzehärtende Zusammensetzungen, welche bei tiefen Temperaturen bis  $-40^{\circ}\text{C}$  gleichzeitig eine hohe Schlagzähigkeit und gute mechanische Eigenschaften aufweisen und insbesondere als einkomponentige Klebstoffe eingesetzt werden können, sowie Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharze bei tiefen Temperaturen.

15

**Stand der Technik**

In der Fertigung sowohl von Fahrzeugen und Anbauteilen oder auch Maschinen und Geräten werden anstelle oder in Kombination mit herkömmlichen Fügeverfahren wie Schrauben, Nieten, Stanzen oder Schweißen immer häufiger hochwertige Klebstoffe eingesetzt. Dadurch entstehen Vorteile und neue Möglichkeiten in der Fertigung, beispielsweise die Fertigung von Verbund- und Hybridwerkstoffen oder auch größere Freiheiten beim Design von Bauteilen. Die Klebstoffe müssen für eine Anwendung in der Fahrzeugherstellung gute Haftungen auf allen eingesetzten Untergründen, insbesondere elektrolytisch verzinkten, feuerverzinkten, und nachträglich phosphatierten Stahlblechen, beölten Stahlblechen sowie auf verschiedenen, gegebenenfalls oberflächenbehandelten, Aluminiumlegierungen aufweisen. Diese guten Haftungseigenschaften müssen besonders auch nach Alterung (Wechselklima, Salzsprühbad etc.) ohne grosse Qualitätseinbussen erhalten bleiben. Wenn die Klebstoffe als Rohbauklebstoffe im Automobilbau eingesetzt werden, ist die Beständigkeit dieser Klebstoffe gegenüber Reinigungsbädern

3-00062P

2/43

und Tauchlackierung (sog. Auswaschbeständigkeit) von grosser Wichtigkeit, damit die Prozess-Sicherheit beim Hersteller garantiert werden kann.

Die Klebstoffe für den Rohbau müssen unter den üblichen Einbrennbedingungen von Idealerweise 30 Min. bei 180°C aushärten. Des  
5 weiteren müssen sie aber auch bis circa 220°C beständig sein. Weitere Anforderungen für einen solchen gehärteten Klebstoff beziehungsweise der Verklebung sind die Gewährleistung der Betriebssicherheit sowohl bei hohen Temperaturen bis circa 90°C als auch bei tiefen Temperaturen bis circa -40°C. Da es sich bei diesen Klebstoffen um strukturelle Klebstoffe handelt und  
10 deshalb diese Klebstoffe strukturelle Teile verkleben, sind eine hohe Festigkeit und Schlagzähigkeit des Klebstoffes von grösster Wichtigkeit.

Herkömmliche Epoxidklebstoffe zeichnen sich zwar durch eine hohe mechanische Festigkeit, insbesondere eine hohe Zugfestigkeit aus. Bei schlag-  
15 artiger Beanspruchung der Verklebung sind klassische Epoxidklebstoffe jedoch meist zu spröde und können deshalb unter Crashbedingungen, bei denen sowohl grosse Zug- als auch Schälbeanspruchungen auftreten, den Anforderungen, insbesondere der Automobilindustrie, bei weitem nicht genügen. Ungenügend sind diesbezüglich oft besonders die Festigkeiten bei  
20 hohen, insbesondere aber bei tiefen Temperaturen (< -10°C).

In der Literatur werden im Wesentlichen zwei Methoden vorgeschlagen, wie die Sprödigkeit von Epoxidklebstoffen reduziert und damit die Schlagzähigkeit erhöht werden kann: Einerseits kann das Ziel durch die  
25 Beimengung von zumindest teilvernetzten hochmolekularen Verbindungen wie Latices von Kern/Schale-Polymeren oder anderen flexibilisierenden Polymeren und Copolymeren erreicht werden. Andererseits kann auch durch Einführung von Weichsegmenten, z.B. durch die entsprechende Modifizierung der Epoxidkomponenten, eine gewisse Zähigkeitserhöhung erreicht werden.

30 Gemäss der erstgenannten Technik entsprechend der Lehre im Patent US 5,290,857 können Epoxidharze schlagzäher gemacht werden, indem ein feines, pulverförmiges Kern/Schalenpolymer in die Epoxidmatrix eingemischt

103-0006EP

3 / 43

wird. Dadurch entstehen in der hart-spröden Epoxidmatrix hochelastische Domänen, welche die Schlagzähigkeit erhöhen. Solche Kern/Schalenpolymere sind in Patent US 5,290,857 basierend auf Acrylat- oder Methacrylat-Polymere beschrieben.

- 5        Gemäss der zweitgenannten Technik werden in Patent US 4,952,645 Epoxidharz-Zusammensetzungen beschrieben, welche durch die Umsetzung mit aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren, insbesondere di- oder trimeren Fettsäuren, sowie mit Carbonsäuren-terminierten aliphatischen oder cyclo-aliphatischen Diolen flexibilisiert wurden.
- 10    Solche Zusammensetzungen sollen sich durch eine erhöhte Flexibilität insbesondere bei tiefen Temperaturen auszeichnen.

- EP 0 343 676 beschreibt einen reaktiven Hotmelt-Epoxidklebstoff mit einem Polyurethan-Epoxid-Addukt. Dabei werden die endständigen Isocyanatgruppen von Prepolymeren mit mindestens einem hydroxylgruppenhaltigen
- 15    Epoxidharz einer OH-Funktionalität von grösser 2 derart umgesetzt, dass ein bei Raumtemperatur fester Schmelzklebstoff erhalten wird.

- Bekannt ist auch, dass Epoxidharze mit reaktiven Elastomeren wie z.B. synthetischen Kautschuken und deren Derivaten flexibilisiert werden können. Der Haupteffekt betreffend die Zähelastifizierung beruht dabei auf der nur
- 20    teilweisen Mischbarkeit der Epoxidharze und den entsprechenden derivatisierten synthetischen Kautschuken, wodurch beim Herstellprozess heterodisperse Phasen entstehen, welche einen den Kern/Schale-Polymeren vergleichbaren Effekt haben. Die Einstellung dieser Überstruktur ist jedoch sowohl von der mengenmässigen Zusammensetzung als auch von den
- 25    Prozessführung während des Härungsprozesses sehr abhängig. Dies führt dazu, dass eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität sehr schwierig zu erreichen ist.

- Als besonders vorteilhaft für die Schlagzähmodifizierung von Epoxidharzen werden in EP 0307666 A1 Elastomere mit Phenolendgruppen
- 30    beschrieben, die durch Umsetzung von isocyanat-terminierten Prepolymeren mit einem hohen Überschuss an Bisphenolen hergestellt werden. Für die Formulierung mit Epoxiden nachteilig ist der hohe Phenolgehalt, der sich

33-0006EP

4/43

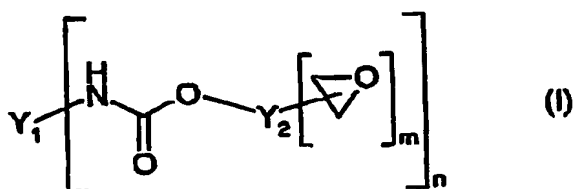
nachteilig auf die Lagerstabilität des formulierten Systems auswirken sowie bei der Aushärtung bei 180 °C zum Ausgasen führen kann.

Für die Heisshärtung der oben beschriebenen Epoxidharze werden meist latente Härter wie Dicyandiamid eingesetzt. Bekannt ist auch die Heisshärtung mittels Phenolhärtern wie Bisphenolen oder Novolacken. Sie führen zwar vorteilhaft gehärteten Klebstoffen mit hohen Glasübergangstemperaturen, stehen jedoch aufgrund von ökologischen Aspekten in der Diskussion.

#### 10 Darstellung der Erfindung

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Schlagzähigkeitsmodifikatoren für Epoxidharz-Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die insbesondere kein freies Phenol enthalten und für den Einsatz bei tiefen Temperaturen, insbesondere auch Temperaturen von tiefer als -20°C, geeignet sind. Diese Schlagzähigkeitsmodifikatoren sollen vorzugsweise als Bestandteil von bei Raumtemperatur stabilen, einkomponentigen und hitzehärtenden Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffen und Schmelzklebstoffen, geeignet sein.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz von Epoxidgruppen-terminierten polymeren Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erreicht werden kann:



wobei  $Y_1$  für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht und  $Y_2$  für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids

003-0006EP

5/43

nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht, und  $n = 2, 3$  oder  $4$  ist, sowie  $m = 1, 2$  oder  $3$  ist. Das Polymer der Formel (I) weist zudem mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

5 Es hat sich gezeigt, dass dieses Polymer der Formel (I) einen guten Schlagzähigkeitsmodifikator darstellt.

Ein besonderer Aspekt der Erfindung stellt eine Zusammensetzung dar, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül sowie mindestens ein Polymer B der Formel  
10 (I) sowie mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial, sowie mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, umfasst.

Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist  
15 einen ausserordentlich hohen Schlagschälarbeitwert, insbesondere bei tiefen Temperaturen, auf.

Gemäss bevorzugten Ausführungsformen sind weiterhin Zusammensetzungen beschrieben, die zusätzlich mindestens einen Füllstoff E und/oder mindestens einen Reaktivverdünner F enthalten.

20 Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeits-erhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere 1-Komponentigen hitzehärtenden Epoxidharz-Zusammensetzungen sowie bei 2-Komponenten-  
25 ten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

#### Weg zur Ausführung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer  
30 Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer B der Formel (I), mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in

2003-0006BP

6 / 49

einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Das Epoxid-Addukt A ist ein Epoxid-Addukt A1 oder ein Epoxid-Addukt A2.

5 Das Epoxid-Addukt A1 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether. Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich aus der Reaktion von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

10 Die zur Herstellung des Epoxid-Addukt A1 verwendete Dicarbonsäure ist vorzugsweise eine Dimerfettsäure. Als besonders geeignet gezeigt haben sich dimere C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> Fettsäuren, welche C<sub>8</sub> - C<sub>40</sub> Dicarbonsäuren darstellen.

Bei den Diglycidylethern handelt es sich vorzugsweise um ein Flüssigharz, insbesondere Diglycidylether von Bisphenol-A (DGEBA), von  
15 Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F (Die Bezeichnung „A/F“ verweist hierbei auf eine Mischung von Aceton mit Formaldehyd, welche als Edukt bei dessen Herstellung verwendet wird). Durch die Herstellungsverfahren dieser Harze bedingt, ist klar, dass in den Flüssigharzen auch höher molekulare Bestandteile enthalten sind. Solche Flüssigharze sind beispielsweise als  
20 Araldite GY 250, Araldite PY 304, Araldit GY 282 (Vantico) oder D.E.R 331 (Dow) erhältlich.

Das Epoxid-Addukt A1 weist einen flexibilisierenden Charakter auf.

Das Epoxid-Addukt A2 ist erhältlich durch die Reaktion mindestens  
25 eines Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder mindestens eines aromatischen Alkohols mit mindestens einem Diglycidylether. Der aromatische Alkohol ist bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe von 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin,  
30 Naphthochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-



003-0006EP

7/43

bis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen. Als besonders bevorzugter aromatischer Alkohol ist Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon geeignet.

- 5 Die bevorzugten Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren sind Bis(4-aminophenyl)sulfon und Bis(3-aminophenyl)sulfon.

Die bevorzugten Diglycidylether sind die bereits für Epoxid-Addukt A1 beschriebenen Diglycidylether.

Das Epoxid-Addukt A2 weist eine eher starre Struktur auf.

10

Besonders bevorzugt ist die gleichzeitige Anwesenheit von Epoxid-Addukt A1 und Epoxid-Addukt A2 in Zusammensetzungen gemäss Anspruch 1.

- Das Epoxid-Addukt A weist bevorzugt ein Molekulargewicht von 700 - 6000 Dalton, vorzugsweise 900 - 4000 Dalton, insbesondere 1000 - 3300 Dalton auf. Unter 'Molekulargewicht' oder 'Molgewicht' wird hier und im Folgenden das Molekulargewichtsmittel  $M_n$  verstanden.

- Die Herstellung des Epoxid-Adduktes A erfolgt in der dem Fachmann bekannten Weise. Vorteilhaft wird am Ende der Adduktierung noch eine Zusatzmenge des oder der für die Adduktierung verwendeten Diglycidylether zugegeben und als Epoxid-Addukt A-Vormischung eingesetzt. In dieser Epoxid-Addukt A-Vormischung beträgt der Gesamtanteil des oder der nicht reagierten Diglycidylether 12 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 17 - 45 Gewichts-%, bezogen auf die Gewichtssumme der Epoxid-Addukt A-Vormischung.

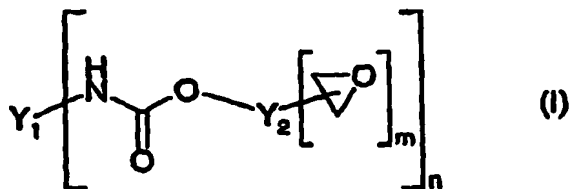
- Unter 'Gesamtanteil' wird hier und im Folgenden jeweils die Summe aller zu dieser Kategorie gehörenden Bestandteile verstanden. Kommen beispielsweise in der Adduktierung gleichzeitig zwei verschiedene Diglycidylether vor, so ist als Gesamtanteil der Diglycidylether die Summe dieser zwei Diglycidylether zu verstehen.

- Weiterhin vorteilhaft beträgt der Gewichtsanteil der Epoxid-Addukt A-Vormischung 20 - 70 Gewichts-%, vorzugsweise 35 - 65 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

2003-00062P

8 / 43

Das Polymer B ist durch Formel (I) darstellbar



In Formel (I) stellt  $Y_1$  einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen dar, und  $Y_2$  steht für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen. Des weiteren stehen die Indizes  $n$  für  $n = 2, 3$  oder  $4$  und  $m$  für  $m = 1, 2$  oder  $3$ . Zudem weist das Polymer B mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist;

Das Polymer B der Formel (I) ist beispielsweise erhältlich durch die Reaktion einer Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen-terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III):



Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) werden mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein Polyphenol sowie mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet.

003-0006EP

9/43

In der gesamten hier vorliegenden Schrift werden mit der Vorsilbe „Poly“ in „Polyisocyanat“, „Polyol“, „Polyphenol“ und „Polymerkaptan“ Moleküle bezeichnet, die formal zwei oder mehr der jeweiligen funktionellen Gruppen enthalten.

- 5 Als Polyisocyanat sind geeignet Diisocyanate, Triisocyanate oder Tetraisocyanate, insbesondere Di- oder Triisocyanate. Bevorzugt sind Diisocyanate.

- Als Diisocyanate sind geeignet aliphatische, cycloaliphatische, aromatische oder araliphatische Diisocyanate, insbesondere handelsübliche
- 10 Produkte wie Methylen-diphenyldiisocyanat (MDI), Hexamethylen-diisocyanat (HDI), Toluoldiisocyanat (TDI), Tololdiisocyanat (TODI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Trimethylhexamethylen-diisocyanat (TMDI), 2,5- oder 2,6-Bis-(isocyanatomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan, 1,5-Naphthalindiisocyanat (NDI), Di-cyclohexylmethyldiisocyanat (H<sub>12</sub>MDI), p-Phenyldiisocyanat (PPDI), m-
- 15 Tetramethylxylylen diisocyanat (TMXDI), etc. sowie deren Dimere. Bevorzugt sind HDI, IPDI, TMDI, MDI, oder TDI.

- Geeignete Triisocyanate sind insbesondere Trimere oder Biurete von aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Diisocyanaten, insbesondere die Isocyanurate und Biurete der im vorherigen
- 20 Absatz beschriebenen Diisocyanate.

- Als Polyphenole sind insbesondere geeignet Bis-, Tris- und Tetraphenole. Hierunter werden nicht nur reine Phenole, sondern gegebenenfalls auch substituierte Phenole verstanden. Die Art der Substitution
- 25 kann sehr vielfältig sein. Insbesondere wird hierunter eine Substitution direkt am aromatischen Kern, an dem die phenolische OH-Gruppe hängt, verstanden. Unter Phenole werden weiterhin nicht nur einkernige Aromaten, sondern auch mehrkernige oder kondensierte Aromaten oder Heteroaromaten verstanden, welche die phenolische OH-Gruppe direkt am Aromaten
- 30 beziehungsweise Heteroaromaten aufweisen.

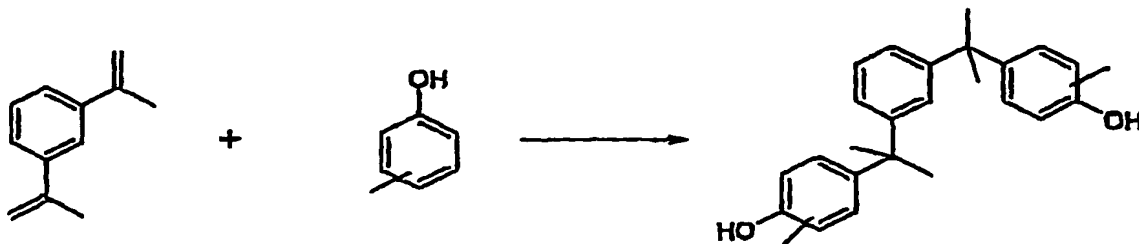
2003-0006EP

10/43

Durch die Art und Stellung eines solchen Substituenten wird unter anderem die für die Bildung des Polyurethanprepolymeren der Formel (III) nötige Reaktion mit Isocyanaten beeinflusst.

Besonders eignen sich die Bis- und Trisphenole. Als Bisphenole oder  
5 Trisphenole sind beispielsweise geeignet 1,4-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxybenzol, 1,2-Dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxytoluol, 3,5-Dihydroxybenzoate, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (=Bisphenol-A), Bis(4-hydroxyphenyl)methan (=Bisphenol-F), Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-  
10 hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, Phenolphthalein, Fluorescein, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P), o,o-Diallyl-bisphenol-A, Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder  
15 Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol, Phloroglucin, Gallsäureester, Phenol- oder Kresolnovolacke mit -OH-Funktionalität von 2.0 bis 3.5 sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen.

Bevorzugte Diphenole und Dikresole hergestellt durch Umsetzung von Phenolen oder Kresolen mit Di-isopropylidenbenzol weisen eine chemische  
20 Strukturformel auf, wie sie entsprechend für Kresol als Beispiel nachfolgend gezeigt ist:



Besonders bevorzugt sind schwerflüchtige Bisphenole. Als meist  
25 bevorzugt gelten Bisphenol-M, Bisphenol-S.

003-0006XP

11/43

Weiterhin wird für die Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet. Dieses Isocyanat-reaktive Polymer weist Isocyanat-reaktive Gruppen auf, die vorzugsweise Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen, sind. Diese Isocyanat-reaktive Polymere weisen vorteilhaft ein Äquivalenzgewicht von 600 - 6000, insbesondere von 600 - 4000, bevorzugt von 700 - 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppen auf.

Insbesondere handelt es sich bei diesen Isocyanat-reaktiven Polymeren um Polyole, beispielsweise die folgenden handelsüblichen Polyole oder beliebige Mischungen davon:

-Polyoxyalkylenpolyole, auch Polyetherpolyole genannt, welche das Polymerisationsprodukt von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, 1,2- oder 2,3-Butylenoxid, Tetrahydrofuran oder Mischungen davon sind, gegebenenfalls polymerisiert mit Hilfe eines Startermoleküls mit zwei oder drei aktiven H-Atomen wie beispielsweise Wasser oder Verbindungen mit zwei oder drei OH-Gruppen. Eingesetzt werden können sowohl Polyoxyalkylenpolyole, die einen niedrigen Ungesättigtheitsgrad aufweisen (gemessen nach ASTM D-2849-69 und angegeben in Milliequivalent Ungesättigtheit pro Gramm Polyol (mEq/g)), hergestellt beispielsweise mit Hilfe von sogenannten Double Metal Cyanide Complex Katalysatoren (kurz DMC-Katalysatoren), als auch Polyoxyalkylenpolyole mit einem höheren Ungesättigtheitsgrad, hergestellt beispielsweise mit Hilfe von anionischen Katalysatoren wie NaOH, KOH oder Alkalialkoholaten. Speziell geeignet sind Polyoxypropylen-diole und -triole mit einem Ungesättigtheitsgrad tiefer als 0.02 mEq/g und mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1000 - 30'000 Dalton, Polyoxybutylen-diole und -triole, Polyoxypropylen-diole und -triole mit einem Molekulargewicht von 400 - 8'000 Dalton, sowie sogenannte „EO-endcapped“ (ethylene oxide-endcapped) Polyoxypropylen-diole oder -triole. Letztere sind spezielle Polyoxypropylenpolyoxyethylenpolyole, die beispielsweise dadurch erhalten werden, dass reine Polyoxypropylenpolyole nach Abschluss der Polypropoxylierung mit Ethylenoxid alkoxyliert werden und dadurch primäre Hydroxylgruppen aufweisen.

2003-0006BP

12 / 43

-Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, wie beispielsweise solche, die durch Polymerisation von 1,3-Butadien und Allylalkohol hergestellt werden;

5 -Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise von Bayer unter dem Namen Lupranol geliefert werden;

-Polyhydroxyterminierte Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere, wie sie beispielsweise aus Carboxylterminierten Acrylonitril/Polybutadien-Copolymere (kommerziell erhältlich unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland) und Epoxiden oder aus Aminoalkoholen hergestellt werden  
10 können;

-Polyesterpolyole, hergestellt beispielsweise aus zwei- bis dreiwertigen Alkoholen wie beispielsweise 1,2-Ethandiol, Diethylenglykol, 1,2-Propandiol, Dipropylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan oder Mischungen der vorgenannten  
15 Alkohole mit organischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride oder Ester wie beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Dodecandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Hexahydrophthalsäure oder Mischungen der vorgenannten Säuren, sowie Polyesterpolyole aus Lactonen wie  
20 beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton;

-Polycarbonatpolyole, wie sie durch Umsetzung beispielsweise der oben genannten – zum Aufbau der Polyesterpolyole eingesetzten – Alkohole mit Dialkylcarbonaten, Diarylcarbonaten oder Phosgen zugänglich sind.

25 Vorteilhaft sind die Isocyanat-reaktiven Polymere di- oder höherfunktioneller Polyole mit OH-Equivalentsgewichten von 600 bis 6000 g/OH-Equivalent, insbesondere, von 600 bis 4000 g/OH-Equivalent, vorzugsweise 700 - 2200 g/OH-Equivalent. Weiterhin vorteilhaft sind die Polyole ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Polyethylenglycol-Polypropylenglycol-Block-Co-polymeren,  
30 Polybutylenglycolen, hydroxylierten Polybutadienen, hydroxyl-

03-0006EP

13 / 43

terminierten Polybutadien-co-Acrylnitrilen, hydroxyterminierten synthetischen Kautschuken und Gemischen dieser genannten Polyole.

Im Weiteren können als Isocyanat-reaktive Polymere auch mit di- oder höherfunktionellen amineterminierten Polyethylenethern, Polypropylenethern, 5 Polybutylenethern, Polybutadienen, Polybutadien/Acrylnitrilen, wie sie zum Beispiel die unter dem Namen Hycar® CTBN von Hanse Chemie AG, Deutschland vertrieben werden, sowie weiteren amineterminierten synthetischen Kautschuken oder Gemischen der genannten Komponenten verwendet werden.

10 Es ist weiterhin möglich, dass Isocyanat-reaktive Polymere auch kettenverlängert sein können, wie sie gemäss dem Fachmann in bekannter Art und Weise aus der Reaktion von Polyaminen, Polyolen und Polyisocyanate, insbesondere aus Diamine, Diöle und Diisocyanaten, hergestellt werden können.

15 Als Isocyanat-reaktive Polymere bevorzugt sind Polyole mit Molekulargewichten zwischen 600 und 6000 Dalton ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylenglykolen, Polypropylenglykolen, Polyethylenglykol-Polypropylenglykol-Blockpolymeren, Polybutylenglykolen, hydroxyterminierte Polybutadiene, hydroxyterminierte Polybutadien-Acrylnitril- 20 Copolymere sowie deren Gemische.

Als Isocyanat-reaktive Polymere sind insbesondere bevorzugt  $\alpha,\omega$ -Polyalkylenglykole mit  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppen oder mit gemischten  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppen, die mit Amino-, Thiol- oder, bevorzugt, Hydroxylgruppen terminiert sind. Besonders bevorzugt sind Polypropylenglykol oder 25 Polybutylenglykol.

Zur Herstellung des Polyurethanprepolymers der Formel (III) aus mindestens einem Polyisocyanat, mindestens einem Polyphenol sowie mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer stehen unterschiedliche 30 Möglichkeiten zur Verfügung.

In einem ersten Verfahren, „Eintopfverfahren“ genannt, wird eine Mischung von mindestens einem Polyphenol und mindestens einem Isocyanat-

2003-0006EP

14/49

reaktiven Polymer mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt.

In einem zweiten Verfahren, „2-Schrittverfahren I“ genannt, wird mindestens ein Polyphenol mit mindestens einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Isocyanat-reaktiven Polymer in Unterschuss umgesetzt.

Im dritten Verfahren schliesslich, „2-Schrittverfahren II“ genannt, wird mit mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer mit einem Polyisocyanat in einem Isocyanatüberschuss umgesetzt und anschliessend mit mindestens einem Polyphenol in Unterschuss umgesetzt.

Die drei Verfahren führen zu Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren der Formel (III), die sich bei gleicher Zusammensetzung in der Sequenz ihrer Bausteine unterscheiden können. Es sind alle drei Verfahren geeignet, jedoch ist das „2-Schrittverfahren II“ bevorzugt.

Werden die beschriebenen Isocyanat-endständigen Polymere der Formel (III) aus difunktionellen Komponenten aufgebaut, zeigte sich, dass das Äquivalenz-Verhältnis Isocyanat-reaktives Polymer/Polyphenol bevorzugt grösser als 1.50 und das Äquivalenz-Verhältnis Polyisocyanat/(Polyphenol + Isocyanat-reaktives Polymer) bevorzugt grösser als 1.20 ist.

Wird die durchschnittliche Funktionalität der verwendeten Komponenten grösser als 2, so erfolgt eine raschere Molekulargewichtserhöhung als im rein difunktionellen Fall. Für den Fachmann ist klar, dass die Grenzen der möglichen Äquivalenz-Verhältnisse stark davon abhängen, ob entweder das gewählte Isocyanat-reaktive Polymer, das Polyphenol, das Polyisocyanat oder mehrere der genannten Komponenten eine Funktionalität >2 besitzen. Je nach dem können unterschiedliche Äquivalenz-Verhältnisse eingestellt werden, deren Grenzen durch die Viskosität der resultierenden Polymere bestimmt wird und die experimentell von Fall zu Fall bestimmt werden müssen.



003-0006EP

15 / 43

Das Polyurethanprepolymer der Formel (III) weist bevorzugt elastischen Charakter auf und zeigt eine Glasumwandlungstemperatur  $T_g$  von kleiner als  $0^\circ\text{C}$ .

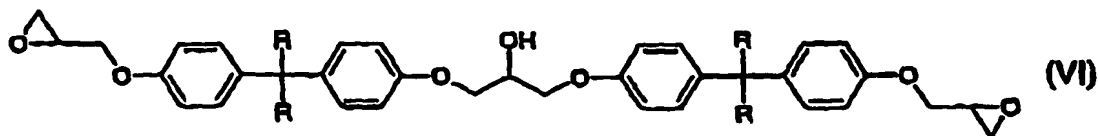
Die Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) weist 1, 2 oder 3 Epoxidgruppen auf. Die Hydroxylgruppe dieser Monohydroxy-Epoxidverbindung (II) kann eine primäre oder eine sekundäre Hydroxylgruppe darstellen.

Solche Monohydroxy-Epoxidverbindungen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung von Polyolen mit Epichlorhydrin erzeugen. Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Umsetzung von multifunktionellen Alkoholen mit Epichlorhydrin als Nebenprodukte auch die entsprechenden Monohydroxy-Epoxidverbindungen in unterschiedlichen Konzentrationen. Diese lassen sich durch übliche Trennoperationen isolieren. In der Regel genügt es aber, das bei der Glycidylisierungsreaktion von Polyolen erhaltene Produktgemisch aus vollständig und partiell zum Glycidylether reagiertem Polyol einzusetzen. Beispiele solcher hydroxylhaltigen Epoxide sind Trimethylolpropandiglycidylether (als Gemisch enthalten in Trimethylolpropan-triglycidylether), Glycerindiglycidylether (als Gemisch enthalten in Glycerin-triglycidylether), Pentaerythrittriglycidylether (als Gemisch enthalten in Pentaerythrittetraglycidylether). Vorzugsweise wird Trimethylolpropandiglycidylether, welcher zu einem relativ hohen Anteil in üblich hergestellten Trimethylolpropan-triglycidylether vorkommt, verwendet.

Es können aber auch andere ähnliche hydroxylhaltige Epoxide, insbesondere Glycidol, 3-Glycidyloxybenzylalkohol oder Hydroxymethyl-cyclohexenoxid eingesetzt werden. Weiterhin bevorzugt ist der  $\beta$ -Hydroxyether der Formel (VI), der in handelsüblichen flüssigen Epoxidharzen hergestellt aus Bisphenol-A ( $R = \text{CH}_3$ ) und Epichlorhydrin zu etwa 15 % enthalten ist, sowie die entsprechenden  $\beta$ -Hydroxyether (VI), die bei der Reaktion von Bisphenol-F ( $R = \text{H}$ ) oder des Gemisches von Bisphenol-A und Bisphenol-F mit Epichlorhydrin gebildet werden.

2003-0006EP

16 / 43

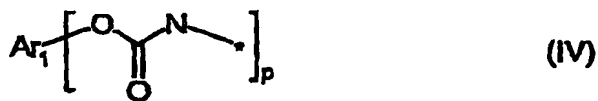


Im Weiteren können auch unterschiedlichste Epoxide mit einer  $\beta$ -Hydroxyether-Gruppe, hergestellt durch die Reaktion von (Poly-)Epoxiden mit einem Unterschuss von einwertigen Nukleophilen wie Carbonsäuren, Phenolen, Thiolen oder sec.-Aminen, eingesetzt werden.

Die freie primäre oder sekundäre OH-Funktionalität der Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) lässt eine effiziente Umsetzung mit terminalen Isocyanatgruppen von Prepolymeren zu, ohne dafür unverhältnismässige Überschüsse der Epoxidkomponente einsetzen zu müssen.

Zur Umsetzung der Polyurethanprepolymeren der Formel (III) können stöchiometrische Mengen Monohydroxy-Epoxidverbindung der Formel (II) oder ihrer Mischungen eingesetzt werden. Von der Stöchiometrie in Bezug auf dessen Äquivalente OH-Gruppen respektive Isocyanatgruppen kann abgewichen werden. Das Verhältnis  $[OH]/[NCO]$  beträgt 0.6 bis 3.0, vorzugsweise 0.9 bis 1.5, insbesondere 0.98 bis 1.1.

Das Polymer B weist mindestens ein aromatisches Strukturelement auf, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist. Dieses Strukturelement lässt sich durch Formel (IV) veranschaulichen. Weiterhin ist gleichzeitig in der Polymerkette des Polymers B ein zweites Strukturelement vorhanden, welches sich durch Formel (V) veranschaulichen lässt:



003-0006EP

17/43



Der Index p steht für die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere p = 2 oder 3, während der Index q die Werte 2, 3 oder 4, insbesondere q = 2 oder 3, darstellt. Weiterhin steht X für S, O oder NH, insbesondere für O. Der Rest Ar<sub>1</sub> stellt einen p-valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, dar. Der Rest Y<sub>3</sub> stellt einen q-wertigen Rest eines, gegebenenfalls kettenverlängerten, Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen dar. Schliesslich stellt \* in Formel (IV) und (V) die Verbindung die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette dar. Diese Strukturelemente resultieren durch die bereits beschriebenen Reaktionen zur Herstellung des Polymeren B.

Das Polymer B weist vorteilhaft einen elastischen Charakter auf und ist weiterhin vorteilhaft in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar.

Das Polymer B kann bei Bedarf und je nach der resultierenden Viskosität mit weiteren Epoxidharzen verdünnt werden. Bevorzugt sind hierzu Diglycidylether von Bisphenol-A, Bisphenol-F sowie von Bisphenol-A/F, sowie die weiter unten beschriebenen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner F, insbesondere Hexandiol diglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether und Trimethylolpropan triglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Polymeren B 5 – 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 – 35 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

Weiterhin enthält die Zusammensetzung mindestens ein Thixotropiemittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial. Die Herstellung von solchen Harnstoffderivaten und Trägermaterialien sind im Detail in der Patentanmeldung EP 1 152 019 A1

2003-0006EP

18/43

beschrieben. Das Trägermaterial ist vorteilhaft ein blockiertes Polyurethanprepolymer C1, insbesondere erhalten durch Umsetzung eines trifunktionellen Polyetherpolyols mit IPDI und anschliessender Blockierung der endständigen Isocyanatgruppen mit Caprolactam.

- 5 Das Harnstoffderivat ist ein Umsetzungsprodukt eines aromatischen monomeren Diisocyanates mit einer aliphatischen Aminverbindung. Es ist auch durchaus möglich, mehrere unterschiedliche monomere Diisocyanate mit einer oder mehreren aliphatischen Aminverbindungen oder ein monomeres Diisocyanat mit mehreren aliphatischen Aminverbindungen umzusetzen. Als  
10 besonders vorteilhaft hat sich das Umsetzungsprodukt von 4,4'-Diphenylmethylen-diisocyanat (MDI) mit Butylamin erwiesen.

- Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Thixotropiermittels C 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 7 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung. Der Anteil des Harnstoffderivats beträgt  
15 vorteilhaft 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels C.

- Die erfindungsgemässe Zusammensetzung enthält weiterhin mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur  
20 aktiviert wird. Es handelt sich hierbei vorzugsweise um einen Härter, welcher ausgewählt ist aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine und deren Derivate. Weiterhin möglich sind katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe wie 3-Chlor-4-Methylphenylharnstoff (Chlortoluron), oder Phenyl-Dimethylharnstoffe, insbesondere p-Chlorphenyl-  
25 N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Weiterhin können Verbindungen der Klasse der Imidazole und Amin-Komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Dicyandiamid.

- 30 Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des Härters D 1 - 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 - 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

003-0006EP

19/43

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen Füllstoff E. Bevorzugt handelt es sich hierbei um Glimmer, Talk, Kaolin, Wollastonit, Feldspat, Chlorit, Bentonit, Montmorillonit, Calciumcarbonat (gefällt oder gemahlen), Dolomit, Quarz, Kieselsäuren (pyrogen oder gefällt), Cristobalit, Calciumoxid, Aluminiumhydroxid, Magnesiumoxid, Keramikhohlkugeln, Glashohlkugeln, organische Hohlkugeln, Glaskugeln, Farbpigmente. Als Füllstoff E sind sowohl die organisch beschichteten als auch die unbeschichteten kommerziell erhältlichen und dem Fachmann bekannten Formen gemeint.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des gesamten Füllstoffs E 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung zusätzlich mindestens einen epoxidgruppentragenden Reaktivverdünner F. Bei diesen Reaktivverdünnern F handelt es sich insbesondere um:

- Glycidylether von monofunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen  $C_4$  -  $C_{30}$  Alkoholen, z.B. Butanoglycidylether, Hexanoglycidylether, 2-Ethylhexanolether, Allylglycidylether, Tetrahydrofurfuryl- und Furfurylglycidylether, Trimethoxysilylglycidylether etc.

- Glycidylether von difunktionellen gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen  $C_2$  -  $C_{30}$  Alkoholen, z.B. Aethylenglykol-, Butandiol-, Hexandiol-, Oktandiolglycidylether, Cyclohexandimethanoldiglycidylether, Neopentylglycoldiglycidylether etc.

- Glycidylether von tri- oder polyfunktionellen, gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten, zyklischen oder offenkettigen Alkoholen wie epoxidiertes Rhizinusöl, epoxidiertes Trimethylolpropan, epoxidiertes Pentaerythrol oder Polyglycidylether von aliphatischen Polyolen wie Sorbitol, Glycerin, Trimethylolpropan etc.

2003-0006EP

20 / 43

- Glycidylether von Phenol- und Anilinverbindungen wie Phenylglycidylether, Kresolglycidylether, p-tert.-Butylphenylglycidylether, Nonylphenolglycidylether, 3-n-Pentadecenyl-glycidylether (aus Cashewnuss-Schalen-Öl), N,N-Diglycidylanilin etc.

- 5        - Epoxidierte Tertiäre Amine wie N, N-Diglycidylcyclohexylamin etc.  
      - Epoxidierte Mono- oder Dicarbonsäuren wie Neodecansäureglycidylester, Methacrylsäureglycidylester, Benzoesäureglycidylester, Phthalsäure-, Tetra- und Hexahydrophthalsäurediglycidylester, Diglycidylester von dimeren Fettsäuren etc.
- 10       - Epoxidierte di- oder trifunktionelle, nieder- bis hochmolekulare Polyetherpolyole wie Polyethylenglycol-diglycidylether, Polypropyleneglycol-diglycidylether etc.

Besonders bevorzugt sind Hexandiol diglycidylether, Polypropylen-  
15 glycoldiglycidylether und Polyethylenglycoldiglycidylether.

Vorteilhaft beträgt der Gesamtanteil des epoxidgruppentragenden  
Reaktivverdünners F 1 – 7 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 6 Gewichts-%,  
bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

20

Es hat sich gezeigt, dass sich die erfindungsgemäße  
Zusammensetzung besonders als einkomponentige Klebstoffe eignen.  
Insbesondere sind hiermit hitzehärtende einkomponentige Klebstoffe  
realisierbar, die sich durch eine hohe Schlagzähigkeit sowohl bei höheren  
25 Temperaturen und vor allem bei tiefen Temperaturen, insbesondere zwischen  
0°C bis -40°C auszeichnen. Solche Klebstoffe werden für das Verkleben von  
hitze stabilen Materialien benötigt. Unter hitze stabilen Materialien werden Mate-  
rialien verstanden, welche bei einer Aushärtetemperatur von 100 – 220 °C,  
vorzugsweise 120 - 200°C zumindest während der Aushärtezeit formstabil  
30 sind. Insbesondere handelt es sich hierbei um Metalle und Kunststoffe wie  
ABS, Polyamid, Polyphenylenether, Verbundmaterialien wie SMC, ungesättigte  
Polyester GFK, Epoxid- oder Acrylatverbundwerkstoffe. Bevorzugt ist die

003-0006EP

21 / 43

Anwendung, bei der zumindest ein Material ein Metall ist. Als besonders bevorzugte Verwendung gilt das Verkleben von gleichen oder verschiedenen Metallen, insbesondere im Rohbau in der Automobilindustrie. Die bevorzugten Metalle sind vor allem Stahl insbesondere elektrolytisch verzinkter, 5 feuerverzinkter, beölter Stahl, Bonazink-beschichteter Stahl, und nachträglich phosphatierter Stahl, sowie Aluminium insbesondere in den im Autobau typischerweise vorkommenden Varianten.

Mit einem Klebstoff basierend auf einer erfindungsgemässen 10 Zusammensetzung kann vor allem die gewünschte Kombination von hoher Crashfestigkeit und hoher sowie tiefer Einsatztemperatur erreicht werden.

Ein solcher Klebstoff wird zuerst mit den zu verklebenden Materialien bei einer Temperatur von zwischen 10° C und 80°C, insbesondere zwischen 10°C und 60°C, kontaktiert und später ausgehärtet bei einer Temperatur von 15 typischerweise 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C,.

Selbstverständlich können mit einer erfindungsgemässen Zusammen- setzung neben hitzehärtenden Klebstoffen auch Dichtmassen oder Beschich- tungen realisiert werden. Ferner eignen sich die erfindungsgemässen 20 Zusammensetzungen nicht nur für den Automobilbau sondern auch für andere Anwendungsgebiete. Besonders naheliegend sind verwandte Anwendungen in Transportmittelbau wie Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen.

25 Die mittels einer erfindungsgemässen Zusammensetzung verklebten Materialien kommen bei Temperaturen zwischen typischerweise 100°C und -40°C, vorzugsweise zwischen 80°C und -40°C, insbesondere zwischen 50°C und -40°C zum Einsatz.

30 Die Zusammensetzungen weisen typischerweise Bruchenergie, gemessen nach DIN 11343, von mehr als 10.0 J bei -20°C und mehr als 7.0 J

2003-00062P

22 / 43

bei  $-40^{\circ}\text{C}$  auf. Bevorzugt sind Bruchenergien von mehr als 11.0 J bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und von mehr als 9.0 J bei  $-40^{\circ}\text{C}$ .

In einer speziellen Weise sind auch Schmelzklebstoffe auf der Basis  
5 der erfindungsgemässen Zusammensetzung realisierbar. Hierbei werden  
zusätzlich die beim Epoxid-Addukt A entstehenden Hydroxygruppen mit  
Polyisocyanat, beziehungsweise einem Polyisocyanat-Prepolymer, umgesetzt.  
Dadurch wird die Viskosität erhöht, und eine Warmapplikation erforderlich.

10 Ein weiterer Aspekt der Erfindung sind neue Epoxidgruppen-  
terminierter Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) des Polymeren B,  
deren detaillierte Konstitution und Wege zur Herstellung bereits weiter vorne  
beschrieben worden sind.

Es hat sich gezeigt, dass diese Epoxidgruppen-terminierten  
15 Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) Epoxidharz-haltigen Zusammen-  
setzungen beigelegt werden können. Es sind Systeme möglich, welche auch  
ohne Addukte formuliert werden können. Es sind sowohl einkomponentige als  
auch zwei- oder mehrkomponentige Systeme möglich, die raumtemperatur-  
härtend oder hitzehärtend sein können. Neben den bereits beschriebenen  
20 hitzehärtenden 1-Komponenten Zusammensetzungen eignen sie sich auch gut  
bei 2- oder Mehr-Komponenten Epoxidharzzusammensetzungen, ins-  
besondere für solche, deren zweite Komponente ein Amin- beziehungsweise  
ein Polyaminhärter oder ein Merkaptan- beziehungsweise eine Polymerkaptan-  
härter darstellt. Die Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren  
25 der Formel (I) werden der Härterkomponente zugegeben, wobei ein oder  
mehrere Addukte gebildet werden, oder, vorzugsweise, derjenigen  
Komponente zugegeben, welche das Epoxidharz enthält. Weitere, weniger  
bevorzugte, Möglichkeiten sind die Zugabe eines Epoxidgruppen-terminierten  
Schlagzähigkeitsmodifikators direkt bei der Applikation oder die Zugabe als  
30 Bestandteil einer dritten oder weiteren Komponente bei der Applikation.

Die Aushärtungstemperatur solcher 2- oder Mehr-Komponenten-  
Epoxidharzzusammensetzungen ist vorzugsweise zwischen  $10^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$ ,



003-00062F

23 / 43

insbesondere zwischen 15°C und 50°C. Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I) eignen sich insbesondere als Zusatz zu 2-Komponenten Epoxidharzklebstoffen. Die Erhöhung der Schlagzähigkeit ist hierbei nicht auf tiefe Temperaturen beschränkt.

- 5 Von besonderem Interesse ist die partielle Vorhärtung der erfindungsgemässen Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikatoren durch Polyamine oder Polymerkaptane, insbesondere durch Diamine und Dimerkaptane. Dadurch kann das 2-Komponentige System so eingestellt werden, dass der Klebstoff durch eine partielle Vernetzung eine hoch
- 10 viskose bis gummiartige Konsistenz erhält, welche die Auswaschbeständigkeit in Waschprozessen bei Temperaturen bis 70°C gewährleistet.

- Diese Zusammensetzungen, insbesondere Klebstoffe, werden unmittelbar vor der Applikation mit einem 2- oder Mehr-Komponentenmischgerät auf die zu kontaktierenden Materialien aufgetragen. Solche 2- oder
- 15 Mehrkomponentenklebstoffe können sowohl im Automobilbau als auch im Transportmittelbau (Schiffe, Lastwagen, Busse oder Schienenfahrzeuge) oder im Bau von Gebrauchsgütern wie beispielsweise Waschmaschinen, aber auch im Bausektor beispielsweise als versteifende Strukturklebstoffe (u.a. Verbundwerkstoffe etc.) eingesetzt werden.

- 20 Ein solcher zweikomponentiger Klebstoff kann beispielsweise derart formuliert sein, dass der Schlagzähigkeitsmodifikators Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

- Solche Klebstoffe weisen nach dem Mischen und Aushärten ebenfalls
- 25 gute Haftung auf den bereits oben beschriebenen Untergründen auf.

### Beispiele

- Im Folgenden sollen einige Beispiele aufgezeigt werden, welche die
- 30 Erfindung weiter veranschaulichen, den Umfang der Erfindung aber in keiner Weise beschränken sollen. Die in den Beispielen verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle1 aufgelistet.

03-0006EP

24 / 43

Verwendete Rohstoffe	Lieferant
Dimerisierte C18-Fettsäure (Pripol 1013)	Uniqema
Triphenylphosphin	Fluka AG
Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (= Bisphenol-S)	Fluka AG
Bisphenol-A-diglycidylether (= DGEBA)	Vantico
Polypropylenglycol-diglycidylether (ED-506)	Asahi-Denka Kogyo
Dicyandiamid (= Dicy)	Degussa
Isophoron-diisocyanat (= IPDI)	Degussa-Höls
Caprolactam	EMS Chemie
N-Butylamin	BASF
4,4'-Diphenyl-methylen-diisocyanat (= MDI)	Bayer
2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat (= TMDI)	Degussa-Höls
Hexandiol-diglycidylether	Prümmer
Desmophen 3060 BS (Trifunktionelles Polypropylenglykol, OH-Äquivalentgewicht = 1000 g/OH-Äquivalent)	Bayer
PolyTHF 2000 / PolyTHF2900 (Difunktionelles Polybutylenglykol, OH-Äquivalentgewicht = 1000 bzw. 1450 g/OH-Äq.)	BASF
Liquiflex P (Hydroxyterminiertes Polybutadien, OH-Äquivalentgewicht = ca. 1200 g/OH-Äquivalent)	Petroflex
Priplast 2033 (hydroxyterminierte dimerisierte C18-Fettsäure)	Uniqema
Bis-(hydroxymethyl)tricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan (= TCD-DM)	Aldrich
4,4'-Isopropyliden-dicyclohexanol (= hydriertes Bisphenol-A, = A/H)	Aldrich
Bisphenol-A	Fluka AG
4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylene-bis-(1-Methylethyliden)] (= Bisphenol-M)	Mitsui Chemicals
Resorcin	Fluka AG
Phenolphthalein	Fluka AG
o-Kresol	Fluka AG
Lewatit 1131 (anionisches Ionentauscherharz)	BASF
1,3-Diisopropenyl-benzol (= m-DIPEP)	Cytec

Tabelle1. Eingesetzte Rohstoffe.

003-0006EP

25 / 43

Allgemeine Herstellung des Epoxidadduktes A, beziehungsweise der Epoxid-Addukt A-Vormischung:

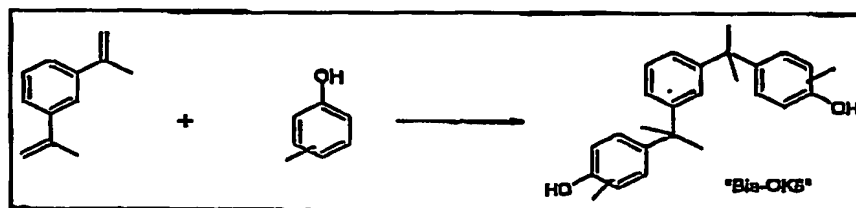
Beispiel für Epoxid-Addukt A-Vormischung: A-VM1

- 5 Bei 110°C wurden unter Vakuum und Rühren 123.9 g einer dimeren Fettsäure, 1.1 g Triphenylphosphin sowie 71.3 g Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon mit 658 g eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 5.45 eq/kg 5 Stunden lang umgesetzt, bis eine konstante Epoxidkonzentration von 2.82 eq/kg erreicht war. Nach dem Ende der Reaktion wurden dem
- 10 Reaktionsgemisch A zusätzlich 187.0 g flüssigen DGEBA-Epoxidharzes zugegeben.

Beispielhafte Herstellung eines monohydroxylhaltigen Epoxides

- Trimethylolpropanglycidylether wurde gemäss dem Verfahren in Patent
- 15 US 5,668,227, Beispiel 1 aus Trimethylolpropan und Epichlorhydrin mit Tetramethylammoniumchlorid und Natronlauge hergestellt. Man erhält ein gelbliches Produkt mit Epoxidzahl von 7.5 eq/kg und einem Hydroxylgruppengehalt von 1.8 eq/kg. Aus dem HPLC-MS Spektrum kann geschlossen werden, dass im Wesentlichen ein Gemisch von Trimethylolpropandiglycidylether und
- 20 Trimethylolpropantriglycidylether vorliegt.

Beispielhafte Herstellung eines Bisphenols (Bis-OK5)



25

864 g (8.0 mol) o-Kresol und 100 g Lewatit-1131 (Katalysator) wurden bei einem Druck von 0.05 bar auf 67°C erwärmt und es wurden 50 ml H<sub>2</sub>O (ex Lewatit-1131) abdestilliert. Anschliessend wurde unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre

2003-0006EP

26 / 43

während 1 h 316 g (2.0 mol) m-DIPEP zugetropft, wobei die Temperatur langsam auf 105°C anstieg. Es wurde für 3 h bei 95°C unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre gerührt. Danach wurde der Katalysator über ein Drahtnetz abfiltriert. Bei einem Druck von 0.05 bar wurde anschliessend die Temperatur während 1 h schrittweise auf 230°C erhöht, wobei insgesamt 500 ml o-Kresol abdestilliert werden konnten. Auf diese Weise wurden 680 g einer hochviskosen, honiggelben Masse mit einem Restmonomergehalt von 0.58 % und einem OH-Gehalt von ca. 5 eq/kg erhalten.

- 10 Im Folgenden werden unterschiedliche Beispiele der Herstellung des Polymers B der Formel (I) gezeigt.

**Beispiel eines Polymers B (erfindungsgemäss): B-01**

- 200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Danach wurden 17.7 g Bisphenol-M zugegeben (Verhältnis NCO / OH : 0.45) und es wurde unter Vakuum bei 90°C wiederum bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 2.1% nach 3 h weitergerührt (theoretischer NCO-Gehalt: 2.0%). Anschliessend wurden 78.1 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergerührt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war.
- 25 Nach Abschluss der Reaktion wurden 82.9 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 2.51 eq/kg erhalten.

003-0006EP

27 / 43

**Weitere Polymere B (erfindungsgemäss): B-02 bis B-09**

Tabelle 2 weist weitere Beispiele für Polymere, wie sie in erfindungsgemässen Zusammensetzungen zum Einsatz kommen. Diese Polymere werden in gleicher Weise wie Beispiel **B-01** hergestellt.

5

**Beispiel eines Polymers P (nicht erfindungsgemäss): P-01**

200 g PolyTHF 2000 (OH-Zahl 57.5 mg/g KOH) wurden 30 Minuten unter Vakuum bei 100°C getrocknet. Anschliessend wurden 47.5 g IPDI und 0.04 g Dibutylzinndilaurat zugegeben. Die Reaktion wurde unter Vakuum bei 10 90°C bis zur Konstanz des NCO-Gehaltes bei 3.6% nach 2.5 h geführt (theoretischer NCO-Gehalt: 3.7%). Anschliessend wurden 123.7 g des oben beschriebenen Trimethylolpropanglycidylethers als monohydroxylhaltiges Epoxid der Formel (II) zugegeben. Es wurde bei 90°C unter Vakuum weitergeführt, bis der NCO-Gehalt nach weiteren 3h unter 0.1% gesunken war. Nach Abschluss der 15 Reaktion wurden 82.5 g DGEBA zugegeben (1/3 der Masse des unblockierten, NCO-endständigen Prepolymers). So wurde ein klares Produkt mit einem Epoxid-Gehalt („End-EP-Gehalt“) von 3.15 eq/kg erhalten.

**P-01** enthält also keine Polyphenol-Struktureinheiten in der Polymerkette.

20

**Weitere Beispiele Polymere P (nicht erfindungsgemäss): P-02 bis P-05**

Die Polymere **P-02** bis **P-05** werden nach Tabelle 2 in gleicher Weise wie das Polymer **P-01** beziehungsweise analog zu **B-01** hergestellt. Bei Polymer **P-02** wurde die gleiche Menge Bisphenol-M wie in Beispiel **B-01** 25 verwendet, allerdings wurde Bisphenol-M es ganz am Schluss der Synthese im heissen Polymer gelöst. Das Polymer **P-02** enthält demzufolge freies, ungebundenes Bisphenol-M. Die Polymeren **P-03**, **P-04** und **P-05** enthalten anstelle des Bisphenols-M des Beispiels **B-01** aliphatische Diole.

30

	B-01	B-02	B-03	B-04	B-05	B-06	B-07	B-08	B-09	P-01	P-02	P-03	P-04	P-05
Polyols	OH-Zahl [mg/g KOH]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
PTHF2000	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0			180.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
PTHF2800									40.0					
Liquidex-P														
Polyisocyanate														
IPDI	111.2	47.5	47.5	47.5		47.5	33.9	33.9	46.8	47.5	47.5	47.5	45.9	47.5
TMDI	105.0				45.9									
Polyphenole														
Bisphenol-M	173.0	17.7					12.2	16.8			(17.7*)			
Resorcin	55.1	5.4												
Bisphenol-A	114.2		11.8				7.7							
Bisphenol-S	125.1			12.9										
Phenolphthalei	159.2				15.9									
Bis-OK5	ca. 200				20.2									
Diole	OH-Zahl [mg/g KOH]											24.2	9.9	12.2
Priplast 2033	207.0													
TCD-DM	572.0													
Bisphenol-A/H	467.2													
Epoxide	OH-Zahl [mg/g KOH]													
Trimethylolpropan-di/ri-glycidylether	101.0	78.1	65.7	79.5	74.9	74.4	50.3	53.0	76.9	117.5	117.5	75.7	69.6	70.2
DGEBA	13.5	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9	78.0	78.0	82.5	82.9	82.9	82.9	82.0	82.9
Summe	[g]	426.2	401.5	421.5	418.2	425	369.9	377.1	423.1	447.9	447.9	430.3	407.4	412.8
End-EP-Gehalt	Epoxidgehalt [eq/kg]	2.51	2.43	2.55	2.53	2.51	2.25	2.31	2.52	3.15	3.06	2.42	2.48	2.51

\*) Bisphenol-M wurde erst nach der Epoxymischminierung des Prepolymeris eingelöst

Tabelle 2. Polymere

1003-0006EP

29/43

**Thixotropiemittel C**

Als Beispiel für ein Thixotropiemittel C auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial wurde ein Thixotropiemittel C gemäss Patentanmeldung EP 1 152 019 A1 in einem blockierten Polyurethan-  
5 Prepolymer mit oben erwähnten Rohstoffen hergestellt:

**Trägermaterial: Blockiertes Polyurethan-Prepolymer C1:**

600.0 g eines Polyetherpolyols (3000 Dalton; OH-Zahl 57 mg/g KOH)  
10 wurden unter Vakuum und Rühren bei 90°C mit 140.0 g IPDI zum Isocyanat-terminierten Prepolymer umgesetzt, bis der Isocyanatgehalt konstant blieb. Anschliessend wurden die freien Isocyanatgruppen mit Caprolactam (2% Überschuss) blockiert.

**15 Harnstoffderivat (HSD1) in blockiertem Polyurethan-Prepolymer:**

Unter Stickstoff und leichtem Wärmen wurden 68.7 g MDI-Flocken in 181.3 g des oben beschriebenen blockierten Prepolymers eingeschmolzen. Danach wurden während zwei Stunden unter Stickstoff und schnellem Rühren 40.1 g N-Butylamin gelöst in 219.9 g des oben beschriebenen blockierten  
20 Prepolymers zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe der Aminlösung wurde die weisse Paste für weitere 30 Minuten weitergerührt. So wurde nach dem Abkühlen eine weisse, weiche Paste erhalten, welche einen freien Isocyanatgehalt von < 0.1% aufwies (Anteil Harnstoffderivat ca. 20%).

**25 Beispiel-Zusammensetzungen**

Als Beispiele wurden diverse Klebstoffzusammensetzungen gemäss Tabelle 3 und 4 hergestellt.

Als Vergleich zu den erfindungsgemässen Beispielzusammensetzungen Z-01 bis Z-09 wurden als nicht erfindungsgemässe Beispiele Ref-01  
30 der hochstrukturelle Epoxidklebstoff Betamate®-1493 (kommerziell erhältlich von Dow-Automotive, Freienbach, Schweiz), Ref-02 und Ref-03, sowie X-01 bis X-04 herangezogen.

03-0006EP

30 / 43

Die Klebstoffe wurden nach Applikation auf elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) bei 50°C während 30 Minuten im Ofen bei 180°C ausgehärtet. Alle Prüfungen erfolgten einen Tag nach Abkühlung der Verklebung auf Raumtemperatur.

	Z-01	Z-02	Z-03	Z-04	Z-05	Z-06	Z-07	Z-08	Z-09
A-VM1 [g]	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
B-01 [g]	36.0								
B-02 [g]		36.0							
B-03 [g]			36.0						
B-04 [g]				36.0					
B-05 [g]					36.0				
B-06 [g]						36.0			
B-07 [g]							36.0		
B-08 [g]								36.0	
B-09 [g]									36.0
C [g]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Dicyanamid (D) [g]	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.4	4.4	4.6
Füllstoffgemisch (E) [g]	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Hexandiol diglycidyl- ether (F) [g]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ED-506 (F) [g]	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ZSF [MPa]	19.0	19.6	20.6	21.5	18.5	20.7	19.0	19.7	22.5
BE <sup>1</sup> bei 50°C [J]	13.7	14.7	14.2	15.6	12.9	15.2	14.2	12.1	15.3
BE <sup>1</sup> bei 23°C [J]	14.5	15.0	14.2	15.6	13.3	14.9	14.4	14.5	15.8
BE <sup>1</sup> bei 0°C [J]	13.7	14.1	12.9	15.1	14.5	14.4	15.2	13.2	13.2
BE <sup>1</sup> bei -20°C [J]	11.9	11.6	11.1	12.9	11.5	11.7	13.3	12.7	13.2
BE <sup>1</sup> bei -40°C [J]	10.7	9.9	10.2	10.0	9.1	9.6	10.4	10.9	11.9

Tabelle 3. Erfindungsgemässe Zusammensetzungen.



2003-0006EP

31 / 43

	<b>Ref-01</b>	<b>Ref-02</b>	<b>Ref-03</b>	<b>X-01</b>	<b>X-02</b>	<b>X-03</b>	<b>X-04</b>
<b>A-VM1 [g]</b>		55.6	55.6	55.6	55.6	55.6	55.6
<b>P-01 [g]</b>		18.0	36.0				
<b>P-02 [g]</b>				36.0			
<b>P-03 [g]</b>					36.0		
<b>P-04 [g]</b>						36.0	
<b>P-05 [g]</b>							36.0
<b>C [g]</b>		21.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
<b>Dicyanamid (D) [g]</b>		4.0	4.6	4.6	4.6	4.5	4.5
<b>Füllstoffgemisch(E) [g]</b>		22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
<b>Hexandiol diglycidyl-ether (F) [g]</b>		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
<b>ED-506(F) [g]</b>		2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
<b>ZSF [MPa]</b>	19.9	19.8	20.3	13.2	21.0	19.6	19.9
<b>BE<sup>1</sup> bei 50°C [J]</b>	18.0	14.3	13.8	12.9	9.0	9.7	15.0
<b>BE<sup>1</sup> bei 23°C [J]</b>	17.8	14.4	13.6	13.4	12.5	10.1	13.8
<b>BE<sup>1</sup> bei 0°C [J]</b>	16.2	14.0	12.5	11.6	7.2	10.4	12.0
<b>BE<sup>1</sup> bei -20°C [J]</b>	4.2	11.9	10.3	10.1	5.3	8.7	11.6
<b>BE<sup>1</sup> bei -40°C [J]</b>	0.5	6.0	5.5	2.9	0.6	2.3	0.4

Tabelle 4. Referenz- und Gegenbeispiele.

**Prüfmethoden:****5 Zugsheerfestigkeit (ZSF) (DIN EN 1465)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 100 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 10mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die Zuggeschwindigkeit betrug 10mm/Min.

10

2003-00068P

32 / 43

**Schlagschälarbeit (ISO 11343)**

Die Probekörper wurden mit elektrolytisch verzinktem Stahl (eloZn) mit dem Mass 90 x 25 x 0.8mm hergestellt, dabei betrug die Klebfläche 25 x 30mm bei einer Schichtdicke von 0.3mm. Gehärtet wurde 30 Min. bei 180°C. Die  
5 Zuggeschwindigkeit betrug 2 m/s. Als Bruchenergie in Joule wird die Fläche unter der Messkurve (von 25% bis 90%, gemäss DIN 11343) angegeben.

**Resultate:**

10 Die Resultate der Klebstoffformulierungen in Tabellen 3 und 4 zeigen, dass mit den erfindungsgemässen Zusammensetzungen (**Z-01** bis **Z-09**) die Kombination von hoher Festigkeit und hoher Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei tiefen Temperaturen bis -40°C erreicht werden kann.

15

Das Referenzbeispiel **Ref-01** (Betamate®-1493, Dow Automotive) zeigt zwar gute Schlagzähigkeitsfestigkeiten bei Temperaturen über 0°C, weist aber bei tiefen Temperaturen, d.h. unter 0°C im Vergleich zu den erfindungsgemässen Klebstoffen bedeutend tiefere Werte auf.

20

Das Referenzbeispiel **Ref-02** enthält mit Polymer **P-01** ein Epoxidgruppen-terminiertes Polymer ohne phenolische Strukturelemente. Dieses Beispiel zeigt zwar im Vergleich zu **Ref-01** erheblich verbesserte Schlagzähigkeitswerte bei Temperaturen bis -20°C, diese fallen jedoch bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu den erfindungsgemässen  
25 Zusammensetzungen markant ab.

25

Das Referenzbeispiel **Ref-03** ist mit **Ref-02** vergleichbar, enthält jedoch einerseits einen höheren Anteil des Epoxidgruppen-terminierten Polymers **P-01** und andererseits einen tieferen Gehalt an Thixotropiermittel **C**. Die erhaltenen Werte sind vergleichbar mit denjenigen, welche mit der  
30 Klebstoff-Formulierung **Ref-02** erhalten wurden.

Die nicht erfindungsgemässen Zusammensetzungen **X-01** bis **X-04** enthalten jeweils die Polymere **P02** bis **P05**. **X-01** zeigt eine speziell bei tiefen

2003-0006EP

33 / 43

Temperaturen deutliche Reduktion der Schlagzähigkeit. **X-02** bis **X-04** weisen anstelle der Phenol-Strukturelemente solche von aliphatische Diolen herrührende Strukturelemente auf. **X-02** bis **X-04** weisen ebenfalls alle eine starke Verminderung der Schlagzähigkeit auf, insbesondere bei tiefen

5 Temperaturen.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten erfindungsgemässen Zusammensetzungen **Z-01** bis **Z-09** zeigen alle gute Bruchenergien. Während die übrigen mechanischen Werte wie Zugscherfestigkeit erhalten bleiben, sind im

10 Vergleich zu den Referenzbeispielen aus Tabelle 4 besonders die Werte bei Temperaturen zwischen 0°C und -40°C stark verbessert. Dabei ist der positive Effekt im wesentlichen unabhängig von den eingesetzten Dilsocyanaten und Bisphenolen.

2003-00062P

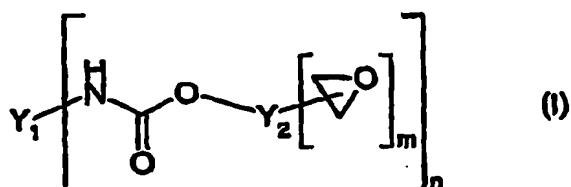
34 / 43

**Patentansprüche****1. Zusammensetzung umfassend**

mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül;

5

mindestens ein Polymer B der Formel (I)



wobei

Y<sub>1</sub> für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

10

Y<sub>2</sub> für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

15

n = 2, 3 oder 4 ist;

m = 1, 2 oder 3 ist;

20

und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist;

25

mindestens ein Thixotropiermittel C, auf Basis eines Harnstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial;

003-0006EP

35 / 43

sowie

mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird.

5

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Epoxid-Addukt A, erhältlich ist aus der Reaktion

von mindestens einer Dicarbonsäure und mindestens einem Diglycidylether;

10

oder

von mindestens einem Bis(aminophenyl)sulfon-Isomeren oder von mindestens einem aromatischen Alkohol und mindestens einem Diglycidylether.

15

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure eine dimere Fettsäure, insbesondere mindestens eine dimere C<sub>4</sub> - C<sub>20</sub> Fettsäure, ist und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

20

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass der aromatische Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon (=Bisphenol-S), Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Naphthohydrochinon, Naphtoresorcin, Dihydroxynaphthalin, Dihydroxyanthrachinon, Dihydroxy-biphenyl, 3,3-bis(p-hydroxyphenyl)phthalide, 5,5-Bis(4-hydroxyphenyl)hexahydro-4,7-methanoindan, 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,3-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-M), 4,4'-[bis-(hydroxyphenyl)-1,4-Phenylenebis-(1-Methyl-ethyliden)] (=Bisphenol-P) sowie alle Isomeren der vorgenannten Verbindungen und der Diglycidylether Bisphenol-A-diglycidylether, Bisphenol-F-diglycidylether oder Bisphenol-A/F-diglycidylether ist.

30

2003-0006EP

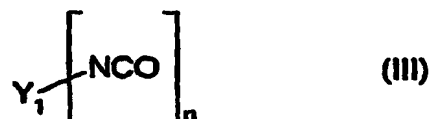
36 / 43

5. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B in Epoxidharzen löslich oder dispergierbar ist.

5

6. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer B aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) und eines Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III)

10



erhältlich ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass im Herstellprozess des Polyurethanprepolymers der Formel (III) mindestens ein Polyisocyanat, mindestens ein, gegebenenfalls substituiertes, Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer verwendet wird.

15

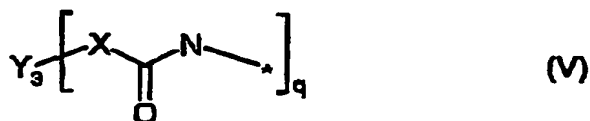
8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein Polyol ausgewählt aus der Gruppe der Polyoxyalkylenpolyole, Polyhydroxyterminierte Polybutadienpolyole, Styrol-Acrylnitril gepfropfte Polyetherpolyole, Polyhydroxyterminierte Acrylonitril/Butadien-Copolymere, Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole ist.

25

2003-0006EP

37/43

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegende Isocyanat-reaktive Polymer ein  $\alpha,\omega$ - Polyalkylenglykol mit  $C_2$ - $C_6$ -Alkylengruppen oder mit gemischten  $C_2$ - $C_6$ - Alkylengruppen, insbesondere ein Polypropylenglykol oder ein Polybutylenglykol ist.
10. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das der Formel (III) zugrunde liegenden Isocyanat-reaktive Polymer ein Äquivalenzgewicht von 600 – 6'000 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppe , insbesondere von 700 – 2200 g/Äquivalent NCO-reaktiver Gruppe besitzt.
11. Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 7-9, dadurch gekennzeichnet, dass das Formel (III) zugrunde liegende Polyisocyanat ein Diisocyanat, bevorzugt HDI, IPDI, TMDI, MDI oder TDI, ist.
12. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Polymers B gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)



aufweist, wobei

$p = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $p = 2$  oder  $3$ , ist;

$q = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $q = 2$  oder  $3$ , ist;

$X = S, O$  oder  $NH$ ; insbesondere  $X = O$ , ist;

$Ar_1$  einen  $p$ -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

2003-0006EP

38 / 43

$Y_3$  einen q-wertigen Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

\* die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

5

13. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil aller Polymere B der Formel (I) zwischen 5 und 40 Gewichts-%, vorzugsweise zwischen 7 und 30 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung beträgt.

10

14. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Thixotropiermittels C ein blockiertes Polyurethanprepolymer ist.

15

15. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Harnstoffderivat im Thixotropiermittel C das Produkt der Umsetzung eines aromatischen monomeren Dilsocyanaten, insbesondere 4,4'-Diphenyl-methylen-dilsocyanat, mit einer aliphatischen Aminverbindung, insbesondere Butylamin ist.

20

16. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Thixotropiermittels C 5 - 40 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 25 % Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

25

17. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Harnstoffderivats 5- 50 Gewichts-%, vorzugsweise 15 - 30 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht des Thixotropiermittels C, beträgt.

30



2003-0006EP

39/43

18. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter D ein latenter Härter ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine und Aminoguanidine.

5

19. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Härters D 1 – 10 Gewichts-%, vorzugsweise 2 – 8 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

10

20. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein Füllstoff E vorhanden ist.

15 21. Zusammensetzung gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtanteil des Füllstoffs E 5 – 30 Gewichts-%, vorzugsweise 10 – 25 Gewichts-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung, beträgt.

20 22. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich mindestens ein epoxidgruppen-tragender Reaktivverdünner F vorhanden ist.

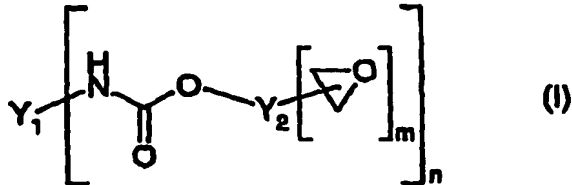
25 23. Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach Aushärtung eine Tieftemperatur-Bruchenergie gemessen nach DIN 11343 von mehr als 10 J bei –20°C und von mehr als 7 J bei –40°C und bevorzugt von mehr als 11 J bei –20°C und von mehr als 9 J bei –40°C, aufweist.

30

2003-0006EP

40 / 43

## 24. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator der Formel (I)



wobei

5  $Y_1$  für einen n-wertigen Rest eines mit Isocyanatgruppen terminierten linearen oder verzweigten Polyurethanprepolymeren nach dem Entfernen der endständigen Isocyanatgruppen steht;

10  $Y_2$  für einen Rest eines eine primäre oder sekundäre Hydroxylgruppe enthaltenden, aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Epoxids nach dem Entfernen der Hydroxid- und Epoxidgruppen, steht;

15  $n = 2, 3$  oder 4 ist;

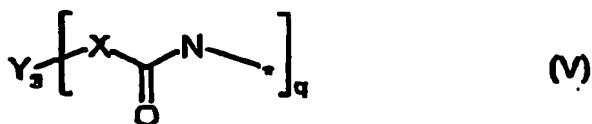
$m = 1, 2$  oder 3 ist;

20 und mindestens ein aromatisches Strukturelement aufweist, welches über Urethangruppen in der Polymerkette eingebunden ist.

25 25. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerkette des Schlagzähigkeitsmodifikator gleichzeitig die Strukturelemente der Formel (IV) und (V)

003-0006EP

41 / 43



aufweist, wobei

$p = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $p = 2$  oder  $3$ , ist;

$q = 2, 3$  oder  $4$ , insbesondere  $q = 2$  oder  $3$ , ist;

5  $X = S, O$  oder  $NH$ ; insbesondere  $X = O$ , ist;

$\text{Ar}_1$  einen  $p$ -valenten, gegebenenfalls substituierten, Arylrest, darstellt;

$\text{Y}_3$  einen  $q$ -wertigen, gegebenenfalls kettenverlängerten, Rest eines Isocyanat-reaktiven Polymers nach dem Entfernen der endständigen Amino-, Thiol- oder Hydroxylgruppen darstellt und

10 \* die Anbindungsstelle zum Rest der Polymerkette darstellt.

26. Epoxidgruppen-terminierter Schlagzähigkeitsmodifikator gemäss Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlagzähigkeitsmodifikator aus der Reaktion eines Monohydroxyepoxids der Formel (II) mit einem Isocyanatgruppen terminierten linearen oder

15 verzweigten Polyurethanprepolymeren der Formel (III) erhältlich ist, und dass in der Herstellung dieses Polyurethanprepolymers mindestens ein Polyisocyanat und mindestens ein Polyphenol und mindestens ein Isocyanat-reaktives Polymer eingesetzt werden.

20

27. Verwendung einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 als einkomponentiger Klebstoff.

28. Verwendung eines Epoxidgruppen-terminierten Schlagzähigkeitsmodifikators gemäss einem der Ansprüche 24 – 26 in einem zwei-

25 komponentigen Klebstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass dieser

03-0006EP

42 / 43

Schlagzähigkeitsmodifikator Bestandteil der ersten Komponente ist und mindestens ein Polyamin oder mindestens ein Polymerkaptan Bestandteil der zweiten Komponente ist.

- 5 29. Verwendung gemäss Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, verwendet wird.
- 10 30. Verwendung gemäss einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff als Rohbaupolymer im Automobilbau verwendet wird.
- 15 31. Verfahren zum Verkleben von hitzestabilen Materialien, insbesondere von Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Materialien mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 – 23 kontaktiert werden und einen späteren Schritt des Aushärtens bei einer Temperatur von 100 – 220 °C, vorzugsweise 120 - 200°C umfasst.

20

003-0006EP

43 / 43

**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, welche mindestens ein Epoxid-Addukt A mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe pro Molekül, mindestens ein Polymer B der Formel (I),  
5 mindestens ein Thixotropiemittel C, auf Basis eines Hamstoffderivates in einem nicht-diffundierenden Trägermaterial und mindestens einen Härter D für Epoxidharze, welcher durch erhöhte Temperatur aktiviert wird, enthalten.

Diese Zusammensetzung dient insbesondere als Klebstoff und weist einen ausserordentliche hohen Schlagschälarbeitwert auf, insbesondere bei tiefen  
10 Temperaturen.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Epoxidgruppen-terminierte Schlagzähigkeitsmodifikatoren der Formel (I). Es hat sich gezeigt, dass diese neuen Schlagzähigkeitsmodifikatoren eine bedeutende Schlagzähigkeits-  
erhöhung in Epoxidharz-Zusammensetzungen, insbesondere bei 2-Komponen-  
15 ten-Epoxidharz-Zusammensetzungen, bewirken.

An: Europäisches Patentamt, München

Fax-Nr.: 0049 89 2399 4465

Z.K.:

Seiten: 52

(inkl. Deckblatt):

Von: Michelle Gerber  
Corp. Intellectual Property Dept.

Datum: 16. Juli 2003 mg

Unsere Ref.: 2003-0005EP

Europäische Patentanmeldung  
"Stapelbares Modul"

Sehr geehrte Damen und Herren

Anbei erhalten Sie folgende Unterlagen:

- Antrag auf Erteilung eines europäischen Patents	6 Seiten
- Kopie Empfangsbestätigung	1 Seite
- Erfindernennung	1 Seite
- Beschreibung	33 Seiten
- Patentansprüche	9 Seiten
- Zusammenfassung	1 Seite

Die Originale stellen wir Ihnen per Post zu.

Freundliche Grüsse

Sika Technology AG

*ch. gerber*

Michelle Gerber  
Administration  
Corp. Intellectual Property Department



Sika Technology AG / Geschäftsstelle Zürich / Tüffenwies 16/ Postfach / CH-8048 Zürich / Schweiz

Tel: +41 (0)1 436 44 29 / Fax +41 (0)1 436 47 77 /

e-Mail: gerber.michelle@ch.sika.com, www.sika.com